

**А. Шубников.**

## Геометрическая теория роста кристаллов.

### Вывод законов роста.

*Первый закон.* Предлагаемая теория роста кристаллов базируется на следующих общепринятых положениях: 1) Всякий кристалл может быть изображен в виде пространственной решетки. 2) Всякая плоскость, проходящая через три узла решетки, не лежащих на прямой, есть возможная грань кристалла. 3) Всякая линия, проходящая через два любых узла пространственной решетки, есть возможное ребро кристалла. Любый узел решетки есть возможная вершина кристалла. Из перечисленных положений вытекает, что *возможной формой кристалла является любой моогогранник, вырезанный из пространственной решетки по возможным граням.* На рис. 1 в плоской схеме изображена одна из возможных форм кристалла: кружками отмечены узлы решетки, а линиями грани кристалла.

*Второй закон.* Скорость роста, т. е. путь, проходимый гранью кристалла в перпендикулярном к ней направлении за единицу времени (при равномерном росте), может зависеть только от двух причин: свойств самой грани и свойств раствора. Поэтому одна и та-же грань в растворе, свойства которого не изменяются, должна иметь постоянную скорость роста. Отсюда следует, что *в постоянных условиях во время роста форма кристалла остается себе подобной.* В самом деле, пусть за единицу времени кристаллы из начальной точки роста  $O$  (рис. 2) разросся до пределов  $abcde$ ; перпендикуляры  $oa$ ,  $ob$ ,  $oc$  . . . к граням по определению будут скоростями роста граней  $a$ ,  $b$ ,  $c$  . . . При равномерном росте за вторую единицу времени кристалл достигнет пределов  $a'b'c'd'e'$ , при чем  $Oa' = 2oa$ ,  $ob' = 2ob$  и т. д., откуда следует, что обе формы друг другу подобны. Доказанное на плоскости легко обобщить и на пространство. Центром подобия двух многогранников роста, взятых в два любых промежутка времени, будет начальная точка роста. Чтобы найти последнюю достаточно сое-

динить две пары сходственно расположенных вершин многогранников прямыми линиями. Точка пересечения этих прямых и есть центр подобия. В действительности условия, при которых-бы кристалл рос, оставаясь себе подобным, можно осуществить так. Зародыш кристалла подвешивается внутри достаточно об'емистого сосуда с пересыщенным раствором; сосуд помещается в термостате; раствор во время роста перемешивается или сам кристалл вращается около горизонтальной оси. Для одной (вертикальной) зоны эти условия осуществляются также и тогда, когда перемешивания нет, и кристалл находится на дне сосуда.

*Третий закон.* Сопоставим теперь первый и второй законы роста кристаллов друг с другом. Пусть на рис. 3 многогранниками  $abcdef$  и  $a'b'c'd'e'f'$  изображаются две стадии развития одного и того-же кристалла. Вершины этих многогранников суть узлы пространственных решеток. Соединяя сходственно расположенные вершины  $A'$  и  $A$ , а также  $B'$  и  $B$  прямыми получим два возможных ребра кристалла, которые с одной стороны должны пересечься в узле пространственной решетки, а с другой — в начальной точке роста. Отсюда следует, что начальная точка роста  $O$  есть узел решетки. Соединив начальную точку роста со всеми вершинами многогранника прямыми, мы получим систему треугольников, образованных этими прямыми и ребрами многогранника. Плоскости этих треугольников разобьют многогранник на ряд пирамид с общей вершиной, совпадающей с начальной точкой роста и основаниями в виде граней многогранника. Из рис. 3 убеждаемся что *грани и ребра этих пирамид нарастания\*) суть возможные грани и ребра кристалла и, как таковые, должны быть рациональны, т. е. удовлетворять закону целых чисел Гауи.*

*Четвертый закон.* Назовем молекулярным слоем грани  $(hkl)$  часть пространства, заключенную между двумя соседними параллельными возможными гранями символа  $(hkl)$ . Из свойств пространственных решеток следует, что все молекулярные слои грани  $(hkl)$  имеют одинаковую толщину, и внутри слоя нет ни одного узла решетки. Изучая рис. 3 мы увидим, что сходственно расположенные вершины (напр.  $A$  и  $A'$ ) и грани (напр.  $a$  и  $a'$ ) многогранников не могут отстоять друг от друга меньше чем на определенное расстояние. Так мы не можем построить между многогранниками  $abcdef$  и  $a'b'c'd'e'f'$  ни одного подобного им, ибо тогда окажется, что вершинами его будут точки, не совпадающие с гомологическими точками решетки, а некоторые грани (напр. та, которая должна лежать между гранями  $b$  и  $b'$ ) совсем не пройдут через гомологические точки. Обратим теперь внимание на число молекулярных слоев, отложившихся на разных гранях

\*) F. Becke. «Lotos» Jahrb. f. Naturwiss. 1894 Neue Folge XIV 1.

многогранника  $abcdef$ , когда он превратился в многогранник  $a'b'c'd'e'f'$ . Оно, как видим, может быть весьма разнообразно; так на грани  $a$  отложилось три слоя (пунктир на рис. 3), на грани  $b$  — один, на грани  $c$  — три, на грани  $d$  — четыре и т. д. Все эти слои отложились за одно и то же время. Отсюда мы приходим к следующему закону. *Если скорости роста граней измерять числом отложившихся на них за единицу времени молекулярных слоев, то отношение скоростей роста разных граней друг к другу равно отношению целых чисел.* Для получения этого отношения нужно уметь измерять фактический прирост каждой грани в направлении перпендикулярном к ней за единицу времени и определять толщину одного молекулярного слоя. Прирост граней можно определять разными способами: 1) можно определять центральные расстояния, т. е. расстояния граней до начальной точки роста, 2) можно измерять расстояния между парами параллельных граней, если есть основание полагать, что скорости роста их одинаковы и наконец, 3) если в качестве зародыша употребляется большой кристалл, можно определять толщину слоя вещества, отложившегося от каждой грани. Толщину молекулярного слоя грани  $(hkl)$  можно вычислить по ее индексам так. Пусть параметры грани будут  $m, n, p$  так что

$$\frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l} = m : n : p.$$

Данная грань, следовательно, отсекает от осей  $X, Y, Z$  соответственно  $m, n$  и  $p$  осевых единиц (рис. 4). Так как все слои имеют одинаковую толщину и плоскости их должны проходить через каждый узел осей, то число слоев между началом координат и плоскостью  $(hkl)$  будет равно наименьшему кратному чисел  $m, n, p$ . На рис. 4 число слоев должно, следовательно, равняться шести. Определив теперь длину перпендикуляра  $OP$ , опущенного из начала координат на грань  $(hkl)$  и разделив ее на число слоев, получим толщину слоя. Длину перпендикуляра легко определить из прямоугольного треугольника  $OPX$ ,  $OPY$ , или  $OPZ$ , если известен угол между перпендикуляром  $OP$  и одной из осей и осевые единицы  $a, b, c$ :

$$OP = m \cdot a \cdot \cos(OP.X),$$

$$OP = n \cdot b \cdot \cos(OP.Y),$$

$$OP = p \cdot c \cdot \cos(OP.Z).$$

Эти формулы неприменимы, когда  $OP$  совпадает с одной из осей; но тогда в них и нет надобности, так как толщина слоя в этом случае равна осевой единице.

Пользуясь законом рациональности скоростей роста, можно из линейных размеров кристаллов определить отношение осевых единиц. При этом, однако, найденные осевые единицы  $a', b', c'$  могут оказаться в целое число раз больше или меньше истинных осевых единиц  $a, b, c$ , т. е.

$$a' : b' : c' = q.a : r.b : t.c.$$

**Пятый закон.** Мы видели выше (рис. 3), что сходственные грани двух подобных многогранников не могут отстоять друг от друга меньше, чем на определенное число молекулярных слоев, характерное для каждой грани. Назовем совокупность таких слоев для каждой грани молекулярным периодом слоев этой грани. Тот элементарный процесс роста, при помощи которого многогранник  $abcdef$  превращается в многогранник  $a'b'c'd'e'f'$  назовем скачком роста. В результате одного такого скачка, как мы знаем, на грани  $a$  откладывается три, на грани  $b$  один молекулярный слой и т. д. Итак *кристалл растет скачками*. Как же можно совместить понятие о равномерном росте, из которого мы исходили, с существованием этих скачков? Всякое равномерное движение характеризуется уравнением

$$\frac{du}{dt} = k,$$

где  $u$  есть пройденный путь,  $t$  — время, а  $k$  постоянная величина. Практически, однако, мы считаем движение равномерным, если

$$\frac{\Delta u}{\Delta t} = k,$$

где  $\Delta u$  и  $\Delta t$  настолько малы, насколько опыт позволяет их взять малыми. Но толщины молекулярных периодов слоев, отложившихся на разных гранях за время  $\Delta t$  вообще так малы, что мы их обычно измерить не можем, поэтому равномерный рост кристаллов не стоит в опытном противоречии с существованием молекулярных периодов. Из сказанного следует, что  $\Delta t$  является не произвольной малой величиной, а вполне определенным временем, которое мы назовем периодом пульсации. В течение этого времени кристалл растет неравномерно

**Шестой закон.** Все выведенные выше законы говорят, в сущности, только то, что форма и рост кристаллов могут быть истолкованы при помощи целых чисел. Смысл этих законов, однако, не в целых числах, а в том, что числа эти обычно малы. Если бы целые числа не были малыми, существование их не могло бы быть обнаружено, и все законы, как бы они ни были правильны, потеряли бы для нас значение. Посмотрим же какие основания этой простоты целых чисел содержатся в самой гео-

метрии кристаллов. Назовем молекулярным зародышем тот минимальный кристалл  $abcdef$  (рис. 3), который образуется в результате первого скачка роста. Предположим, что кристаллическая среда изображается простой кубической решеткой и что молекулярный зародыш имеет форму сорокавосьмигранника с параметрами  $m, n, p$  (на рис. 5 изображен один его октант), при чем для грани  $a$

$$m < n < p.$$

Уравнение линии  $AB$  будет

$$\frac{x}{M} + \frac{z}{N} = 1, \quad (1)$$

а лінії ВС

$$\frac{z}{M} + \frac{x}{N} = 1, \quad \dots \quad 2.$$

где  $M$  и  $N$  отрезки, которые делают линии по осям  $X$  и  $Z$ , при чем

[illegible]

Решая эти уравнения совместно, получим координаты точки  $B$ :

$$X_B = Z_B = \frac{M \cdot N}{M+N} \quad 4.$$

Так как точки  $A, B, C$  в молекулярном зародыше должны совпадать с узлами решетки, то числа  $M$ ,  $x_B$  и  $z_B$  должны быть целыми (наименьшее расстояние между узлами решетки принято за единицу) а число  $N$  может быть и дробным, так как отрезок  $AB$  не пересекает оси  $Z$ . Совмещая 3. и 4. получим

$$x_B = z_B = \frac{M \cdot n}{m+n} \quad (5).$$

Если числа  $m$  и  $n$  — первые между собою, то для того, чтобы  $x_B$  было целым числом, необходимо, чтобы  $M$  было кратным сумме  $m+n$ . так как дробь  $\frac{n}{m+n}$  в этих условиях не сокращается. Если же числа  $m$  и  $n$  имеют общего делителя, то  $M$  должно быть кратным знаменателю дроби  $\frac{n}{m+n}$  после ее сокращения.

### Уравнение грани $a$ будет

$$\frac{x}{M} + \frac{y}{N} + \frac{z}{P} = 1, \quad \dots \dots \dots 6.$$

где  $M, N, P$  — отрезки, которые делает грань  $a$  при ее продолжении по осям  $X, Y, Z$ , причем

$$M : N : P = m : n : p \quad \dots \dots \dots 7.$$

Точно так-же уравнениями граней  $b$  и  $c$  будут:

$$\frac{x}{N} + \frac{y}{P} + \frac{z}{M} = 1 \text{ и}$$

$$\frac{x}{P} + \frac{y}{M} + \frac{z}{N} = 1$$

Решая эти уравнения совместно с 6, получим координаты точки  $S$  (рис. 5):

$$x_s = y_s = z_s = \frac{M \cdot N \cdot P}{M \cdot N + M \cdot P + N \cdot P} \dots \dots \dots 8$$

Так как грань *фактически* пересекает только одну ось  $x$ , и точка  $A$  совпадает с узлом решетки, то  $M$  должно быть целым числом; числа-же  $N$  и  $P$  могут быть дробными. Точка  $S$  должна тоже совпадать с узлом решетки, поэтому  $x_s, y_s, z_s$  должны быть целыми числами. Сопоставляя 7. и 8. получим

$$x_s = y_s = z_s = \frac{M \cdot n \cdot p}{m \cdot n + m \cdot p + n \cdot p} \dots \dots \dots 9.$$

Если среди чисел  $m, n, p$  нет двух, имеющих общего делителя, то дробь  $\frac{np}{mn+mp+np}$  не сокращается, и  $x_s$  будет целым лишь при условии, если  $M$  будет кратным сумме  $mn+mp+np$ . В другом случае  $M$  должно быть кратным знаменателю дроби после ее сокращения. Итак окончательно  $M$  должно быть кратным в одно и то-же время сумме  $m+n$  и сумме  $mn+mp+np$ , если числа  $m, n, p$ , взятые по два, не имеют общих делителей и, в противоположном случае, должно быть кратным в одно и то-же время двум знаменателям известных дробей после их сокращения. На основании формул 5. и 9. можно составить табличку, из которой будет видно, как с усложнением параметров  $m, n, p$  будет расти число  $M$ , а вместе с ним и число узлов решетки необходимых для построения сорокавосмигранника. На частном примере покажем, как получаются все числа таблицы. Пусть  $m=7, n=8, p=9$ . Среди этих чисел нет двух, имеющих общего делителя, поэтому из формулы 5. получаем

$$M = K(m+n) = 15 \cdot K,$$

где  $K$ , — целое число. В то-же время из формулы 9. получаем

$$M = K_1(mn + mp + np) = 191 \cdot K_1,$$

где  $K_1$  — целое число. Итак  $M$  должно быть кратным 15 и 191 и, так как эти числа не имеют общего делителя, то  $M$  должно быть кратным произведению  $15 \times 191$ . Мы ищем наименьшее кратное, ибо наш сорокавосмигранник изображает молекулярный

зародыш, который есть наименьший мыслимый кристалл, следовательно окончательно

$$M = 15 \times 191 = 2865.$$

В случаях, когда  $m, n, p$  попарно имеют общих делителей  $M$  получается вообще меньше, т. е. знаменатели известных дробей после их сокращения становятся меньше. На следующей таблице (таб. I) приведены различные значения  $M$  для различных параметров.

Т а б л и ц а I.

$m$	$n$	$p$	$M$
1	2	3	33
2	3	5	155
3	4	5	329
4	5	7	747
5	6	7	1177
6	7	11	2405
7	8	11	3315
8	9	11	4403
9	10	11	5681
10	11	13	8043
11	12	13	9913
12	13	15	13275
13	14	15	15849
31	43	57	410744
83	87	91	3857470
2	3	4	65
3	5	6	168
4	6	7	235
5	6	8	649
2	3	6	10
3	4	12	14
3	5	15	72

Таблица разделена на три части: в первых 15-ти строках числа  $m$ ,  $n$ ,  $p$  не имеют попарно общих делителей; в следующих 4-х строках числа  $m$ ,  $n$ ,  $p$  имеют попарно одного делителя; в следующих 3-х строках числа  $m$ ,  $n$ ,  $p$  имеют попарно 3-х делителей. Из таблицы мы видим, что вообще с усложнением параметров число  $M$  быстро возрастает и достигает уже при двузначных параметрах таких громадных размеров, что соответствующий ему молекулярный зародыш приобретает размеры видимые простым глазом. Так для параметров 83,87,91  $M = 3,8 \cdot 10^6$  а удвоенное  $M$ , т. е. диагональ сорокавосьмигранника равна  $7,6 \cdot 10^6$ . Принимая во внимание, что, напр., для поваренной соли осевая единица равна  $2,8 \cdot 10^{-8}$ , \*) мы для диагонали сорокавосьмигранника получим

$$2,8 \cdot 10^{-8} 7,6 \cdot 10^6 = 0,21 \text{ сантиметра!}$$

Сказанного достаточно, чтобы признать, что закон простоты параметров лежит в самой геометрической сущности строения кристаллов, ибо трудно себе представить, чтобы скачек роста измерялся миллиметрами и период пульсации минутами, так как кристалл в несколько миллиметров вырастает обычно в несколько минут и больше. Взяв сорокавосьмигранник мы взяли в то-же время и наиболее общий случай простых форм кубической решетки. Полагая два или три параметра равными друг другу или то два, то один параметр равным бесконечности, мы можем перейти и ко всем другим простым формам. Не останавливаясь на подробностях вывода, составим ряд простых форм в порядке возрастания  $M$  (таб. II)

Т а б л и ц а II.

НАЗВАНИЕ ФОРМЫ.	$m$	$n$	$p$	$M$
Октаэдр. . . . .	1	1	1	1
Куб. . . . .	1	$\infty$	$\infty$	1
Ромбич. додек. . . . .	1	1	$\infty$	2
Пирам. куб. . . . .	1	2	$\infty$	3
Пирам. окт. . . . .	1	1	2	5
Триакисокт . . . . .	1	2	2	6
48-ми-гранник . . . . .	2	3	6	10

Из этой таблицы мы видим, что наиболее вероятными простыми формами оказываются как раз те-же формы, которые в

\*) У. Х. Брагг и У. Л. Брагг. Рентгеновские лучи и строение кристаллов, пер. Г. В. Вульф, Москва, стр. 119.



действительности чаще всего встречаются. Таким образом и для различных простых форм закон простоты оказывается справедливым. До сих пор мы говорили о простоте параметров, не отдавая себе ясного отчета в том, чем, собственно, измеряется эта простота. Мы все сразу скажем, что, напр. параметры 123 проще параметров 345; но что проще 345 или 236, на это ответить мы не можем. Если вместо параметров взять индексы, то неопределенность останется та-же. Таблицы I и II дают нам возможность точно установить понятие о простоте параметров или индексов: *те параметры или индексы проще, для которых  $M$  меньше.* Еще точнее можно оценить простоту формы по числу  $Q$  узлов пространственной решетки необходимых для построения молекулярного зародыша. Ввиду того, однако, что это число бывает трудно определить, мы будем довольствоваться числом  $M$ . В некоторых сомнительных случаях, впрочем, можно обратиться и к числу  $Q$ . Так для куба и октаэдра  $M = 1$ , но  $Q$  для октаэдра равно 7, а для куба 27, следовательно для кубической решетки октаэдр проще куба (результат противоречит общепринятому взгляду, на котором для кубической решетки наиболее вероятной формой считается куб). Мы говорили до сих пор о простых формах, но зародыш может представлять из себя и комбинацию простых форм. В этом случае критерием простоты опять будет число  $Q$ , которое в большинстве случаев может быть заменено числом  $M$ . Переходя от кубической решетки к решеткам других типов, мы, вообще, получим и другой порядок вероятности форм зародыша; но здесь мы не будем разрешать возникающих отсюда многочисленных вопросов, которым должна быть посвящена специальная работа.

**Седьмой закон.** В предыдущем мы полагали, что кристалл растет в постоянных условиях; теперь мы поставим себе вопрос, как будет расти кристалл, если условия роста меняются. Вернемся к четвертому закону и положим, что две грани  $a$  и  $b$  растут в постоянных условиях со скоростями

$$V_1 = \frac{\Delta u_1}{\Delta t} \text{ и } V_2 = \frac{\Delta u_2}{\Delta t}, \quad \dots \dots \dots 10.$$

где  $u_1$  и  $u_2$  суть расстояния граней  $a$  и  $b$  от начальной точки роста, а  $\Delta t$  — период пульсации. На основании этого закона мы можем написать

$$\Delta U_1 = m\lambda_1 \text{ и } \Delta U_2 = n\lambda_2 ; \quad . . . . . 11.$$

где  $m$  и  $n$  простые числа, а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответствующие граням  $a$  и  $b$  толщины молекулярных слоев. Сопоставляя 10. и 11. получим

$$\frac{V_1}{\lambda_1} : \frac{V_2}{\lambda_2} = \frac{m}{n}, \quad . . . . . 12.$$

т. е. отношение скоростей роста, измеренных числом отложившихся на гранях слоев, равно отношению целых чисел (IV закон). Заметим, что в уравнении 12 величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — постоянные. Положим далее ради определенности, что температура раствора, из которого растет кристалл, понизилась (степень пересыщения раствора при этом должна увеличиться, и кристалл должен расти быстрее. Выражаясь математически, мы можем сказать, что скорость роста граней суть функции температуры:

$$V_1 = f_1(\Theta) \text{ и } V_2 = f_2(\Theta),$$

откуда следует, что

$$\frac{V_1}{\lambda_1} : \frac{V_2}{\lambda_2} = \frac{f_1(\Theta)}{\lambda_1} : \frac{f_2(\Theta)}{\lambda_2} = F(\Theta),$$

или

$$\frac{m}{n} = F(\Theta) . . . . . 13.$$

Но числа  $m$  и  $n$  — целые, поэтому бесконечно малому приращению  $d\Theta$  в отношении  $\frac{m}{n}$  не может быть соответствующего бесконечно малого изменения, иными словами, отношение  $\frac{m}{n}$  есть прерывная функция  $\Theta$ . Мы взяли две грани  $a$  и  $b$  и для них получили отношение  $\frac{m}{n}$ ; если мы тоже сделаем и для других граней, то получим целый ряд отношений, коими вполне определится форма кристалла. Отсюда следует, что *форма кристалла есть прерывная функция условий роста.*

### Наблюдения и опыты подтверждающие законы роста.

Всестороннее опытное доказательство выведенных нами законов есть дело будущего. В настоящее время мы располагаем для этого весьма недостаточным материалом, и в этой главе мы скорее укажем пути, которыми следует идти для доказательства высказанных положений, нежели действительно их подтверждать.

*Первый закон* можно считать строго обоснованным, так как он есть не что иное, как закон Гаюи, выраженный другими словами.

*Второй закон* или закон постоянства внешней формы подтверждается следующими фактами. Если кристаллы выросли на дне сосуда в постоянных условиях температуры, пересыщения и пр., то на нижней грани, т. е. на той, на которой кристаллы

лежали на дне сосуда во время роста, можно наблюдать линии, идущие от начальной точки роста  $O$  (рис. 6) к вершинам  $a, b, c, d$ , грани. Линии эти оказываются весьма близкими к прямым. На рис. 6 изображена нижняя грань кристалла хлорноватокислого натра.

*Третий закон* или закон рациональности пирамид нарастания можно изучать тоже на нижних гранях кристаллов. Так на рис. 6 линия  $ac$  есть линия пересечения грани куба  $(100)$  (нижняя грань) и ромбического додекаэдра  $(110)$  и поэтому имеет символ  $[001]$ . Пирамиды нарастания очень легко наблюдать также на кристаллах квасцов, выросших на грани куба  $abcd$  (рис. 7). В этом случае пирамиды видны благодаря включениям, которые располагаются в плоскостях  $aec$  и  $bed$  параллельных граням куба. Линия  $oe$  пересечения этих плоскостей, конечно, тоже рациональна. Особенно хорошо наблюдать пирамиды на кристаллах растрескавшихся от мороза. Относительно рациональности граней пирамид нарастания, сколько мне известно, до сих пор нигде в литературе ничего не говорится; лишь в одном случае, не объясняя его, J. Beckenkamp \*) указывает, что для арагонита грани пирамид роста весьма точно совпадают с гранями  $\{111\}$ .

*Четвертый закон* или закон рациональности скоростей роста изучался мною пока только на сегнетовой соли. В главной зоне кристаллов этой соли мы обычно имеем грани следующих простых форм:  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$  и  $\{100\}$ , при чем грани формы  $\{100\}$  встречаются не на всех кристаллах и развиты вообще слабо. Для измерения были отобраны кристаллы, выросшие на грани  $(001)$ . Так как главная зона таких кристаллов во время их роста стояла вертикально, то условия питания всех ее граней были одинаковы, и кристаллы должны вырасти симметричными по отношению к вертикальной оси 2-го порядка (кристаллы сегнетовой соли принадлежат к ромбической системе). Далее из всех кристаллов было отобрано 38 штук, не содержащих совсем граней  $\{100\}$ . Кристаллы выращивались первоначально для других целей и притом в несколько приемов, поэтому температура и степень пересыщения раствора остались неизвестными. Объем раствора был не более 2-х литров. Словом в моем распоряжении был неоднородный материал, и по отношению к каждому кристаллу не было уверенности, что он рос оставаясь подобным самому себе. Результаты, которые были получены с этим материалом, мы не можем поэтому считать убедительными, и я позволяю себе говорить о них только потому, что эти результаты пока являются единственными. Так как нижняя грань  $(001)$  для ромбических кристаллов сегнетовой соли

\*) Zeitschr. für Kryst. und. Min. 32. 25. 1900.

перпендикулярна к главной зоне, то контуром этой грани можно изобразить главную зону. На основании отношения осей  $a:b = 0.8317:1$  \*) построим сетку грани (001) (рис. 8) и вырежем из нее два простейших контура, соответствующих сечению главной зоны содержащей грани  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ . Из рисунка нетрудно убедиться, что вычерченные контуры являются действительно простейшими, так как всякий другой контур с тем же комплексом граней будет обнимать большее число узлов. По закону простоты внутренний контур должен быть наивероятнейшей формой грани (001). Второй контур менее вероятен, но во всяком случае, еще достаточно вероятен. Контур грани (001) будет известен, если будут заданы относительные размеры линий  $AB$  и  $CD$  и расстояния граней (110) и  $(-1-10)$  друг от друга. Что же касается расстояний граней  $(-110)$  и  $(-1-10)$  друг от друга, то по симметрии оно должно быть равно расстоянию граней (110) и  $(-1-10)$ . Расстояние  $CD$  пропорционально скорости роста грани (010); мы назовем его  $V_{(010)}$ . Расстояние  $AB$  пропорционально скорости роста ребра  $B$ ; мы назовем его  $V_B$ . Расстояние между параллельными гранями простой формы  $\{110\}$  назовем  $V_{(110)}$ , толщину молекулярного слоя грани (110), равную  $op$ , назовем  $\lambda_{(110)}$ , толщину слоя грани (010) назовем  $\lambda_{(010)}$  и наконец толщину слоя отсутствующей грани (100) назовем  $\lambda_B$ . Толщина слоев, как мы знаем, вычисляется из отношения осей; в нашем случае оказывается:

$$\lambda_{(010)} = 1,$$

$$\lambda_{(110)} = 0.6395,$$

$$\lambda_B = 0.8317.$$

Скорости роста измерялись частью микрометром и частью подвижным столиком микроскопа.

Результаты измерений таковы:

$$V_{(010)} = 7,68 \text{ м/м (среднее из 38 измерений)}$$

$$V_B = 6,43 \text{ " " " " " "}$$

$$V_{(110)} = 6,33 \text{ " " " 72 " "}$$

Отсюда получаем

$$\frac{V_B}{V_{(010)}} = 0.84$$

Из рисунка 8 мы видим, что это отношение как для одного, так и для другого контура должно быть равно отношению осей  $a:b = 0.8317$ . Совпадение можно считать идеальным, особенно,

\*) Groth. Chem. Kryst 1910 Leipzig III 332.

если принять во внимание, что величина вероятной ошибки, вычисленной из квадратов отклонений различных отношений  $\frac{V_B}{V_{010}}$  от среднего, равно 0.014. Подставляя наши значения скоростей роста и толщины слоев в формулу 12 мы должны по четвертому закону получить отношение целых чисел  $\frac{m}{n}$ . На самом деле получим следующее:

$$\frac{V_B}{\lambda_B} : \frac{V_{(010)}}{\lambda_{(010)}} = 1,01 ;$$

$$\frac{V_{010}}{\lambda_{(010)}} : \frac{V_{(110)}}{\lambda_{(110)}} = 0.778.$$

Первый результат весьма близок к единице; второй одинаково близок к  $\frac{4}{5} = 0.80$  и к  $\frac{3}{4} = 0.75$ . Но число  $\frac{4}{5}$  соответствует внешнему, а  $\frac{3}{4}$  внутреннему контуру рисунка 8, так как во внешнем контуре грань (110) отстоит от точки  $O$  на расстояние  $5 \cdot \lambda_{(110)}$ , а грань (010) — на расстоянии  $4 \cdot \lambda_{(010)}$ . Во внутреннем-же контуре те-же расстояния равны соответственно  $4 \lambda_{(110)}$  и  $3 \lambda_{(010)}$ . Таким образом второй результат не подтверждает закона рациональности скоростей роста. Однако ошибочно было-бы думать, что он ему противоречит. Так как условия роста кристаллов неизвестны, то можно ожидать, что часть кристаллов соответствует одному, а другая часть другому контуру. В среднем должно получиться тогда как раз то, что и получилось. Наконец, если-бы все кристаллы были выращены одновременно в одних условиях, но сами условия во время роста кристаллов менялись, то могла получиться та-же картина, так как кристаллы вначале могли расти с одними, а в конце с другими скоростями (закон VII). Наконец, можно допустить, что тридцати восьми кристаллов просто недостаточно для получения более близкого совпадения полученного числа (0.778) с теоретическими (0.75 или 0.80).

*Пятый закон* или закон скачков невозможно обнаружить никакими способами на идеально выросшем кристалле, ибо пространственная решетка не содержит в себе никаких свойств, позволяющих отличать, где кончается один молекулярный период слоев и начинается другой. Но идеальных кристаллов, повидимому, нет, как нет в природе ничего идеального, и мы можем поэтому ожидать, что на плохих кристаллах, образующихся обычно при быстром росте и на кристаллах, которые принуждены в силу каких-либо неизвестных нам причин принимать маловероятные формы (с большими молекулярными периодами слоев), слоистость будет заметна. К маловероятным формам следует отнести вици-

пальные формы и иголки. Слоистый характер кристаллов сагола, полученных из переохлажденной капли, размазанной тонким слоем по предметному стеклу, хорошо можно наблюдать в микроскоп. Очень возможно, что слоистость эту можно объяснить законом скачков.

*Шестой закон* или закон простоты формы кристаллов известен давно и оправдан достаточным числом фактов. Новая формулировка, которую мы даем этому закону не меняет сущности дела, хотя и стоит в резком противоречии с той добавочной гипотезой, которую часто смешивают с самим законом и которая состоит в том, что грани с большей ретикулярной плотностью являются и более вероятными. Подробное изложение шестого закона завело-бы нас за пределы намеченной цели, поэтому мы ограничимся сказанным.

*Седьмой закон* или закон прерывистого изменения формы кристаллов подтверждается довольно многочисленными наблюдениями. На нижних гранях кристаллов почти всегда можно наблюдать концентрические слои (рис. 6), ступеньками поднимающиеся к начальной точке роста *О*. На основании седьмого закона образование ступенек объясняется так. Положим, что мы поместили кристалл с совершенно плоскими гранями на дно сосуда с пересыщенным раствором. Слой раствора, смачивающий нижнюю грань, быстро и равномерно отложит избыток своего вещества по всей грани. Далее необходимо допустить, что вследствие диффузии или разницы в капиллярных постоянных пересыщенного и насыщенного раствора с краев грани к ее центру будет поступать новое вещество. Так как главная масса этого вещества должна отложиться по краям грани, то концентрация раствора быстро должна падать от периферии грани к ее центру. Падение концентрации должно быть *непрерывно*. Но по седьмому закону непрерывному изменению условий роста должно отвечать прерывистое изменение скорости роста грани, поэтому естественно, что в этих условиях появляются ступеньки. Совершенно то-же объяснение приложимо и к плавающим воронкам хлористого натра. В этом случае пересыщенный раствор поступает вследствие капиллярности на верхнюю грань плавающей пластинки кристалла.

Далее известно, что кристаллы хлорновато-кислого натра при слабых пересыщениях образуются в виде куба с плоскими гранями, а при больших пересыщениях в виде куба со ступеньками на верхней грани. Отсутствие ступенек в первом случае объясняется малой разницей пересыщения в различных частях концентрационного потока, поднимающегося с кристалла во время его роста, образование ступенек во втором случае объясняется большой разницей пересыщения в различных частях потока.

Особенно чувствительными к изменению условий роста должны быть маловероятные формы, ибо уже сама малая вероятность их говорит за то, что они могут существовать в строго определенных и при том узких интервалах переменных условий. К мало вероятным формам, как мы знаем, относятся виципальные формы. Действительно, измеряя кристаллы с виципальными гранями, Miers наблюдал сигналы, которые скачками меняли свои места в поле трубы гониометра, причем с момента исчезновения одной виципальной грани до появления другой протекал некоторый измеримый промежуток времени.

Прерывистое изменение формы кристаллов можно наблюдать еще на нижних гранях кристаллов. Мы уже видели, (рис. 6), что линии, идущие от начальной точки роста к вершинам нижней грани в случае постоянных условий роста оказываются прямыми. На кристаллах, выросших в переменных условиях, эти линии оказываются ломанными (рис. 9). Это явление хорошо видно на кристаллах квасцов, выросших на грани куба.

На этих-же кристаллах благодаря включениям, можно наблюдать появление и исчезновение граней куба в связи с изменением условий роста. Переход от одной формы к другой всегда бывает резок (рис. 10).

В заключение отметим, что все наши законы объединены общей идеей и могут быть выведены один из другого; поэтому наблюдения, подтверждающие один закон, тем самым подтверждают и другой. Мы исходили в наших рассуждениях из чисто формальных геометрических положений; несравненно более заманчивой задачей является, однако, согласование выведенных законов с физической картиной явлений. Особенно привлекательна эта задача именно теперь, когда все явления природы подвергаются „квантованию“.

27 сентября 1920 г.  
Екатеринбург.

А. Шубников.

---





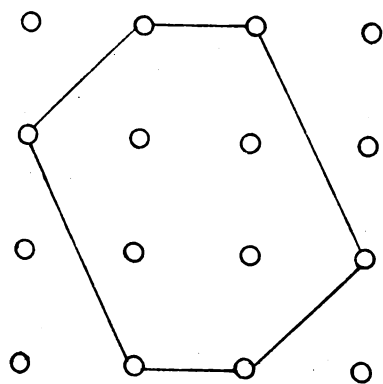


Рис. 1.

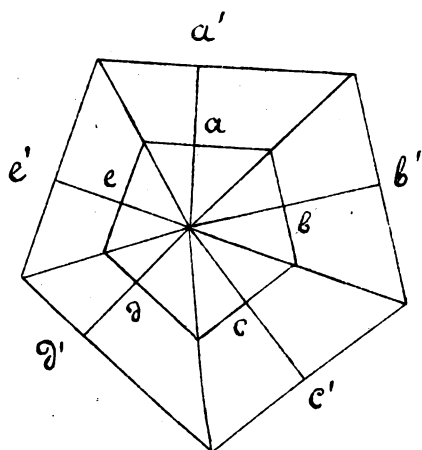


Рис. 2.

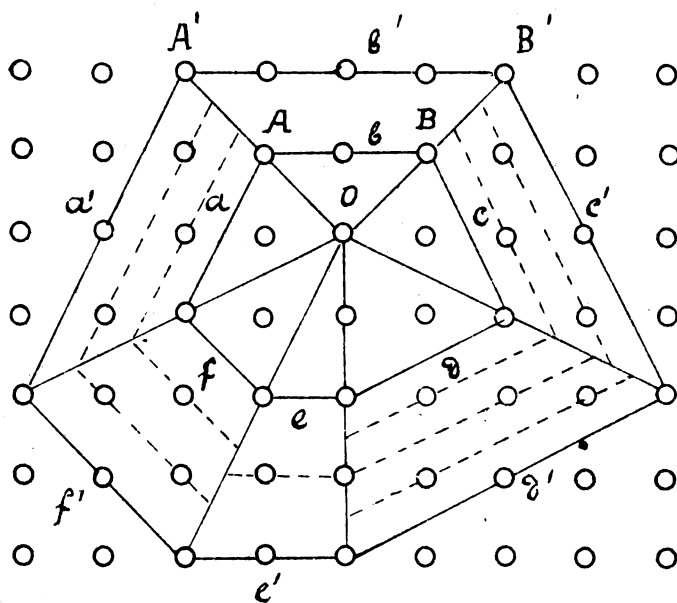
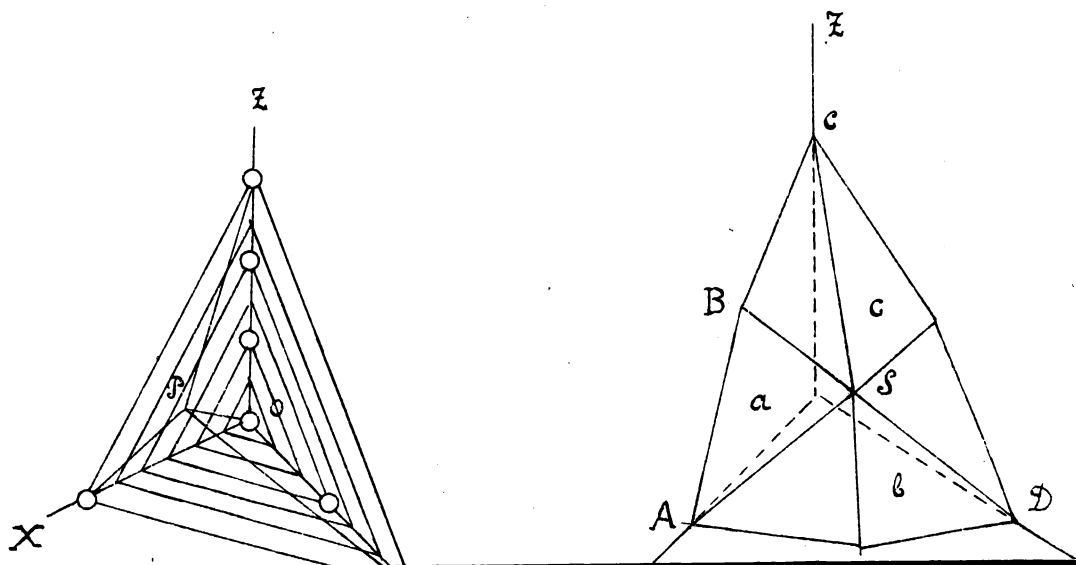


Рис. 3.





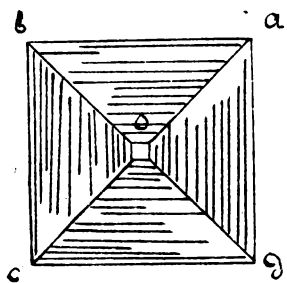


Рис. 6.

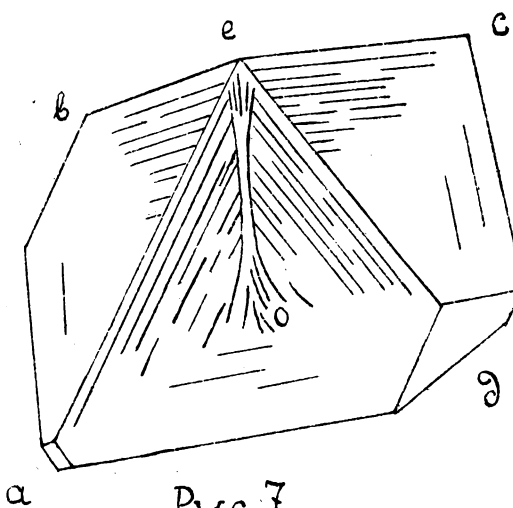


Рис. 7.

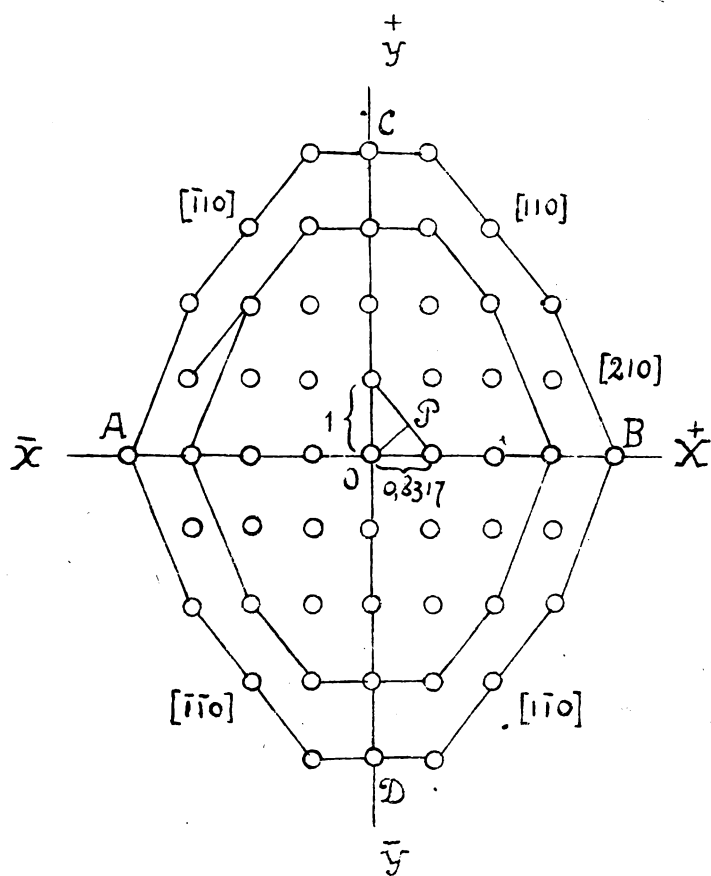


Рис. 8.



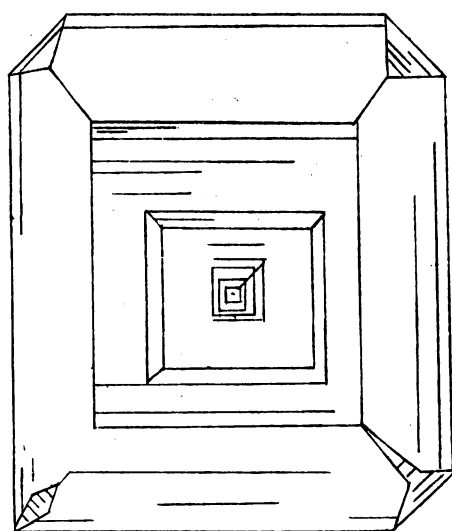


Рис. 9.

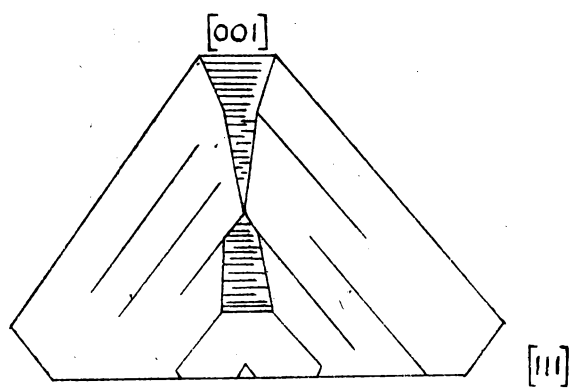


Рис. 10.

